



Avazbek DEXQONOV,
O'zMU Fizika fakulteti tayanch doktoranti
E-mail: dexqonovavazbek1993@gmail.com
Gulmurza ABDURAXMONOV,
O'zMU Fizika fakulteti professori

Fizika-matematika fanlari doktori, professor B.Umirzakov taqrizi asosida

PHYSICAL PARAMETERS OF SILICATE GLASS DIFFUSED WITH RuO₂
Anotation

This article discusses the diffusion processes, diffusion zones, percolation theory, activation energies, and their analysis based on the results of diffusing metal oxides, primarily RuO₂, into lead silicate glass under various conditions. The doping of silicate glass significantly alters all its physical parameters. The obtained results can lead to important innovations in the development of thick-film resistors, various strain sensors, and cost-effective thermoelectric materials. The physics of this process has been extensively explored in this study.

Key words: diffusion zone, lead-silicate glass, ruthenium dioxide, specific resistance, percolation theory, nanocrystals, structural transitions, infinite cluster.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ДИФФУЗИРОВАННОГО С RuO₂
Аннотация

В данной статье рассматриваются процессы диффузии, диффузионные зоны, теория перколяции, энергии активации и их анализ на основе результатов диффузии оксидов металлов, главным образом RuO₂, в свинцово-силикатное стекло при различных условиях. Легирование силикатного стекла приводит к значительным изменениям всех его физических параметров. Полученные результаты могут открыть новые перспективы в разработке толстопленочных резисторов, различных тензодатчиков и доступных термоэлектрических материалов. Физика этого процесса детально исследована в рамках данной работы.

Ключевые слова: зона диффузии, свинцово-силикатное стекло, диоксид рутения, удельное сопротивление, термоЭДС, теория перколяции, нанокристаллы, структурные переходы, бесконечный кластер.

RuO₂ BILAN DIFFUZIYALANGAN SILIKAT SHISHANING FIZIK PARAMETRLARI
Annotatsiya

Ushbu maqolada qo'rg'oshin silikat shishaga metal oksidlari asosan RuO₂ bilan turli sharoitlarda diffuziyalash natijalari asosida uning diffuziya jarayonlari, diffuziya zonalarini, sizib o'tish nazariyasi, aktivatsiya energiyalari hamda uning tahlillari haqida so'z boradi. Silikat shisha legirlash natijasida uning barcha fizik parametrlari tubdan o'zgaradi. Olingan natijalar orqali qalin qatlamli rezistorlar, turli tenzo datchiklar, arzon termoelektrik materiallar olishda muhim yangi natijalar olish mumkin. Bu jarayon fizikasi keng miqyosda ochib berishga harakat qilingan.

Kalit so'zlar: diffuziya zonasi, qo'rg'oshin-silikat shisha, ruteniy dioksidi, solishtirma qarshilik, termoEYuK, sizib o'tish nazariyasi, nanokristallar, struktura o'tishlari, cheksiz klaster.

Kirish. Legirlashgan shishaning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlashda legirovchi metall atomlarining to'g'ridan-to'g'ri ishtirok etishiga qarshi asosiy dalil sifatida bu metallarni qo'rg'oshin-silikat shishasida past eruvchanlikka ega ekanligi ko'rsatiladi. Misol sifatida, [1] ishida EXAFS usuli va rentgen diffraksiyasi yordamida o'tkazilgan tadqiqotlarni batafsil ko'rib chiqamiz. Ushbu tadqiqotlarda dastlab RuO₂ qisman shishada erishi, ammo keyinchalik so'vutish jarayonida klasterlar shaklida cho'kib qolishi aniqlangan. Ushbu klasterlarning o'lchami 20-30 Å deb baholangan va RuO₂ kukuni yuzasining mayda zarraligi kamaygan sari ularning o'lchami oshgan. Kuzatilgan elektr xususiyatlari (masalan, donadorlararo elektronlarning o'tishi orqali o'tkazuvchanlikni ta'minlovchi cheksiz klasterlar hosil bo'lishi) ushbu klasterlarning hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Bunda Adachi [2] ishi asosida RuO₂ va shisha o'zaro ta'sirining asosiy mexanizmi diffuziya emas, balki erish jarayoni ekani ta'kidlanadi.

Biroq, yanada chuqurroq tahlil shuni ko'rsatadiki, 20-30 Å o'lchamdagi tuzilmalar erigan ruteniy atomlaridan hosil bo'lib so'vutish jarayonida cho'kib qolgan klasterlar emas, balki legirlashda ishlatilgan dastlabki RuO₂ zarrachalarining o'zida mavjud (yoki yuzaga kelgan) bo'lishi ehtimoli katta. Bunga ikki sabab bor:

1. Rentgen diffraksiyasi ushbu o'lchamdagi kogerent tarqalish sohalarini aniqlashi mumkin, ammo bu sohalarning qanday atomlardan iborat ekanligini aniqlay olmaydi.

2. EXAFS usuli esa bunday sohalarning mavjudligini aniqlashi va qaysi atomlar atrofida hosil bo'layotganini aniqlashi mumkin. Xususan, Meneghini va boshqalarning [1] keltirilgan ishida EXAFS spektrlari aynan ruteniy atomlariga nisbatan olingan. Ammo shishada ruteniyning past eruvchanligi ikki xil rol o'ynagan:

Natijada, EXAFS spektrlarida asosan dastlabki holatini saqlab qolgan RuO₂ aks etadi. Klasterlar esa ushbu spektrlarda (taxminan 1% yoki undan kamroq amplitudada, ruteniyning shishadagi eruvchanligidan kelib chiqib) sezilarli o'zgarishlarga olib kelishi mumkin. Afsuski, bunday o'zgarishlarni usulning mavjud aniqligi bilan izohlashning imkoni yo'q. Ushbu holatda yuqorida ta'kidlangan klasterlarni RuO₂ kukun zarrachalarining polikristalli tuzilishi natijasi sifatida ko'rish mumkin [3].

Faraz qilaylik [4], [5], shisha elektr o'tkazuvchanligi legirlash jarayonida ligatura atomlarining shishaga diffuziyasi tufayli oshadi. Ligaturaning har bir zarrachasi atrofida diffuziya zonasi hosil bo'ladi, va cheksiz klaster endi ligatura zarrachalaridan emas, balki diffuziya zonalaridan iborat bo'ladi. Elektron mikroskopik tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, maydalash jarayonida ligatura zarrachalari radiusi - r ga yaqin sferik shaklni qabul qiladi. Shishaning o'zi izotrop muhitdir. Shuning uchun diffuziya jarayoni ham izotrop bo'ladi va diffuziya zonasi sferik bo'ladi (1 va 2-rasmlar). Ushbu zonasining hajmi

$$V_d = \frac{4\pi}{3}(l_d + r)^3 \quad (1)$$

eng oddiy holatda, T_f haroratda, vaqt davomida τ, ligatura atomlari masofaga diffuziya qiladi

$$l_d = \sqrt{D\tau} = \sqrt{D_0\tau} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT_f}\right) \quad (2)$$

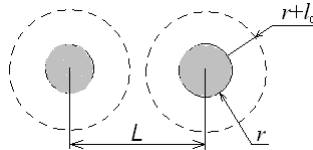
E_a – diffuziya jarayonining aktivatsiya energiyasi, $D_0 = D(T_f \rightarrow \infty)$, k – Bolsman doimiysi. Chunki $C = V_d / V_0$ va $C_c = V_c / V_0$, oqish nazariyasining [6-9] asosiy tenglamasini elektr o'tkazuvchanlik uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$\sigma(V) = V_0^{-1} \sigma_0 (V - V_c)^t \quad (3)$$

bu yerda (V_c) – diffuziya zonasining kritik hajmi, (V_p) – ligaturaning har bir zarrachasiga to'g'ri keladigan namunaviy hajm. (1) va (2) ni (3) ga qo'yib, oddiy algebraik o'zgartirishlardan so'ng quyidagiga ega bo'lamiz:

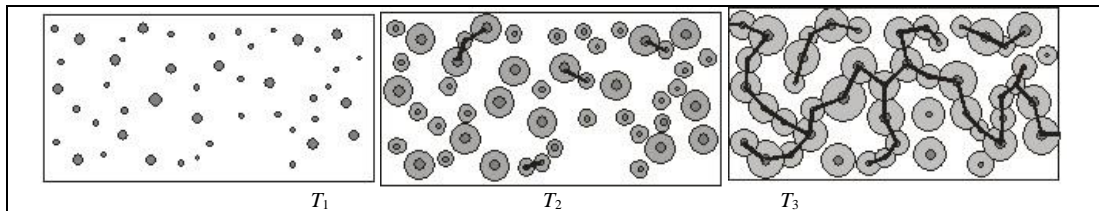
$$\ln \left\{ l_{d0} / \left(\sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} ((\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V_0}) - r} \right) \right\} = \frac{E_a}{2kT} \quad (4)$$

Bu yerda $l_{d0} = \sqrt{D_0\tau}$, $\rho_0 = 1 / \sigma_0$ – butun hajm legirlangan shisha (diffuziya zonasi) bilan to'ldirilgan holatda namunaviy solishtirma qarshilikni anglatadi, va moslashtirish parametri rolini bajaradi.



1-rasm. Ligatura zarrachalari va diffuziya zonasi modeli (sxematik tarzda). Ligatura zarrachalari o'rtacha r -radiusga ega, diffuziya zonasi esa $r+l_d$.

2-



rasm.

Diffuziya natijasida legirlangan shishada oqish darajalarining hosil bo'lishi ($T_1 > T_2 > T_3$), $\tau = const$.

Ifoda (4) bizga diffuziya jarayonining aktivatsiya energiyasi E_a ni va diffuziya uzunligini l_d legirlash vaqti o'zgarish bo'lganda, T_f haroratiga bog'liq holda aniqlash imkonini beradi.

Bundan tashqari, (4) ifodasi [10] turli xil shisha turlari, ligaturalar va legirlash rejimlari, shuningdek, kukunlarning dispersivligi uchun oqish chegarasi $R(C)$ qanday va qanchalik o'zgarishi mumkinligini tushuntiradi. Darhaqiqat:

1) Shisha tarkibi va tuzilmasining o'zgarishi, shuningdek, ligatura turi bir xil legirlash rejimida diffuziya koeffitsienti

$D(T_f) = D_0 \exp(-E_a / kT_f)$ va diffuziya uzunligini $l_d = \sqrt{D\tau} = \sqrt{D_0\tau} \exp(-E_a / 2kT_f)$ o'zgartiradi, bu esa shishaga nisbatan yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega diffuziya zonasining hajmiy ulushining o'zgarishiga olib keladi.

2) Ligatura kukuni qancha mayda bo'lsa, legirlangan shisha hajm birligidagi uning zarrachalari soni shuncha ko'p bo'ladi va ular orasidagi o'rtacha masofa shunchalik kichik bo'ladi. Shu sababli, bu masofani ligaturaning diffuziya qiluvchi atomlari bilan qoplash va diffuziya zonalaridan cheksiz klaster hosil qilish uchun boshqa barcha sharoitlar bir xil bo'lganda, kamroq diffuziya vaqti talab etiladi.

1-jadval. Qo'rg'oshin-silikat shishalarida ligatura atomlari uchun diffuziya koeffitsientlari va aktivatsiya energiyalari, shuningdek, diffuziya uzunliklari [4]-[10].

| Legirlangan shisha namunasi | Shisha | Legirlangan shisha tarkibi, mass. % | | Ligatura | E_a , eV | D_0 , cm ² /c | l_d , cm, $T_f=1123$ K da |
|-----------------------------|--------|-------------------------------------|----------|--------------------|------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | shisha | ligatura | | | | |
| 1 | Б-17М1 | 80 | 20 | PbRuO ₃ | 1.08 | 5.65·10 ⁻⁸ | 2.2·10 ⁻⁵ |
| 2 | Б-17М1 | 90 | 10 | RuO ₂ | 0.624 | 9.48·10 ⁻⁶ | 3.0·10 ⁻³ |
| 3 | Б-17М2 | 90 | 10 | RuO ₂ | 0.194 | 5.74·10 ⁻⁴ | 0.125 |
| 4 | Б-17М2 | 80 | 20 | RuO ₂ | 0.212 | 4.1·10 ⁻⁴ | 0.166 |

Natijalar. Endi legirlash darajasi va legirlash vaqti, ligatura zarralarining o'lchamlari legirlashgan shisha namunasi elektr o'tkazuvchanligiga qanday ta'sir qilishini ko'rib chiqamiz [11]. Ligatura atomlarining shishada diffuziyasi, diffuziya zonasi hajmiga teng bo'lgan zarrachalardan sodir bo'ladi va tashqi manbadan diffuziant oqimi yo'q. Shuning uchun diffuziya jarayonini cheklangan manbadan sodir bo'layotgan deb hisoblash mumkin [12], va Fik tenglamasidan foydalanish mumkin:

$$\frac{\partial N(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 N(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (5)$$

Diffuziya profili quyidagi funksiya bilan tavsiflanadi

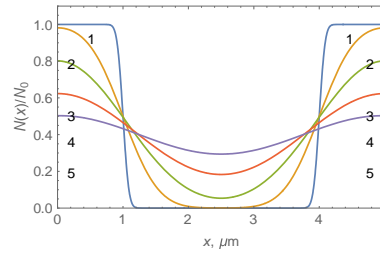
$$N(x, \tau) = \frac{N_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{x-r}{2\sqrt{D\tau}} - \operatorname{erfc} \frac{x+r}{2\sqrt{D\tau}} \right\} \quad (6)$$

Bu yerda N_0 – ligatur atomlarining donadagi konsentratsiyasi, r – ligatur donasining radiusi, $\operatorname{erfc}(x, \tau)$ – xatolik funksiyasining qo'shimcha qismi, τ – legirlash jarayonining davomiyligi. Diffuziya jarayoni uchun eng xususiy va eksperimental tekshiruv uchun qulay bo'lgan narsa diffuziya uzunligining vaqtga bog'liqligi hisoblanadi.

Diffuziya haroratiga bog'liq qarshilikka bog'liqlik uchun (yuqorida qarang, (4) ifodasi) qilinganidek, legirlashgan shishaning diffuziya jarayonining davomiyligiga bog'liq qarshilik $R(\tau)$ uchun quyidagi ifodani olamiz:

$$(R/R_0)^{-1/t} = \frac{4\pi}{3V_0} (\sqrt{D\tau} + r)^3 - C_c \quad (7)$$

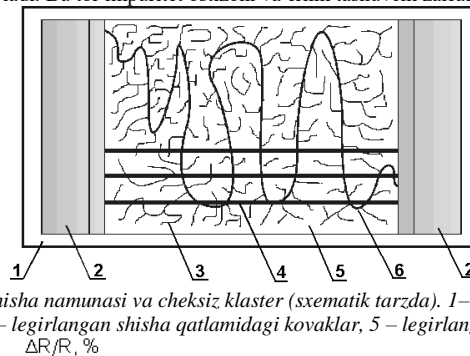
Legirlashgan shisha holatida, L masofasi bilan ajralgan qo'shni ligatur zarrachalari diffuziya jarayonining ikki cheklangan manbai sifatida ko'rib chiqilishi mumkin, ularning diffuziya oqimlari bir-biriga qarshi yo'nalgan. Shunday qilib, ligatur konsentratsiyasining ularning orasidagi taqsimlanishi vaqtning turli paytlarida, ligatur zarrachalarining ikki diametri va uning doimiy hajm kontenti uchun 5.5-rasmda ko'rsatilgan shaklga ega bo'ladi.



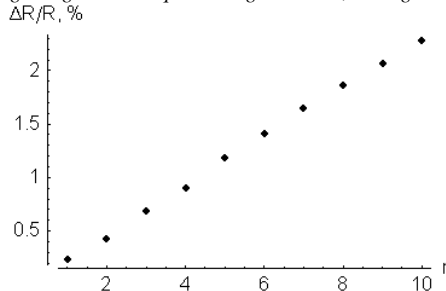
3-rasm. Ligatura atomlari konsentratsiya profili ikki ligatura zarrachasi orasida vaqtning quyidagi momentlarida: $\sqrt{D\tau_1} = 0,05$; $\sqrt{D\tau_2} = 0,3$; $\sqrt{D\tau_3} = 0,55$; $\sqrt{D\tau_4} = 0,8$; $\sqrt{D\tau_5} = 1,05$.

Ligatura zarrachalari radiusi (mkm): 0,5 (a); 1 (b). Zarrachalar markazlari orasidagi masofa – 5 mkm.

Muhokama. Diffuziya natijasida hosil bo'lgan diffuziya zonasi legirlashgan shisha namunasining barcha qismiga teng taqsimlanadi. Elektr o'tkazuvchanlik, shu diffuziya zonasida joylashgan turli zaryadli ligatura ionlari o'rtasidagi elektron almashinuvi orqali amalga oshiriladi, ya'ni tashuvchi zarralarning o'zining impuritet ostizona ichidagi harakati orqali. Shunday qilib, aynan ushbu impuritet ostizonaning eni m^* tashuvchi zarralarning samarali massasini belgilaydi: zona qanchalik tor bo'lsa, m^* shuncha katta bo'ladi [13]. Legirlashgan shisha holatida, ligaturaning shishadagi eruvchanligi yoki diffuziya legirlash darajasi past bo'lganda (taxminan 7% yoki kamroq, yuqoriga qarang), ligaturning qo'shni atomlari orasidagi o'rtacha masofa o'zining shisha atomlari orasidagi masofaga nisbatan katta bo'lib, ligatur qo'shni atomlarining to'liq funksiyalarining qoplam integrali kichik bo'ladi. Bu tor impuritet ostizoni va erkin tashuvchi zarralarning katta samarali massasiga olib keladi.



4-rasm. Kontaktlarga ega legirlangan shisha namunasi va cheksiz klaster (sxematik tarzda). 1–taglik (96% Al_2O_3), 2 – kontaktlar (kumush-vismut), 3 – o'lik uchlar, 4 – legirlangan shisha qatlamidagi kovaklar, 5 – legirlangan shisha, 6 – cheksiz klaster.



5-rasm. Legirlangan shisha namunasining qarshiligi kesilgan kovaklar soniga bog'liqligi.

Bizning nazarimizcha, ushbu maksimumning paydo bo'lishini ligatur zarrachalari orasidagi o'rtacha masofaning (sakrash yoki tunel qilish uzunliklari) o'zgarishi bilan izohlash mumkin emas, chunki alyuminiy oksidi asosining issiqlik kengayish koeffitsienti $8,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ C71-K shishasining esa $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ga teng. Bu 700 K (o'tkazuvchanlikning pasayishi boshlanishi) dan 1000 K gacha bo'lgan harorat o'zgarishi bilan yuqorida aytilgan masofaning $8,4 \times 10^{-6} \times 300 = 2,5 \times 10^{-3} = 0,25\%$ ga o'zgarishiga olib keladi. Bu yerda biz atrofdagi atomlar orasidagi masofaning o'zgarishi asosining issiqlik kengayishi natijasida yuz berishini qabul qildik, chunki plenka qalinligi asos qalinligidan deyarli 20 barobar kam, va oxirgisining Yung moduli qatlam modulidan sezilarli darajada yuqoriroq. Shu bilan birga, tunel qilish (sakrash) ehtimoli va namunani o'tkazuvchanligi $e^{-0,0025} = 1,0025$ martaga o'zgaradi, bu eksperimentda kuzatilganidan deyarli 4 tartib kichikroq. Bunday farq yana bir bor ko'rsatadiki, legirlashgan shishaning o'tkazuvchanligi ligatura zarrachalaridan iborat uzluksiz zanjirlar (cheksiz klaster) hosil bo'lishidan ko'ra, boshqa omillar (xususan, shishaning diffuziya legirlashishi natijasida u o'tkazuvchi bo'lishi) bilan bog'liq.

Xulosa. Shisha va ligatur kukunlari aralashmasining legirlash paytida ligatura atomlarining shishada diffuziyasi sodir bo'ladi. Shishada hosil bo'lgan diffuziya zonalar, shishaga nisbatan yuqori (shishaga nisbatan) o'tkazuvchanlik va ligaturaga nisbatan katta hajmga ega bo'lib, diffuziya mavjud bo'lmagan holatga nisbatan kamroq ligatura tarkibida cheksiz klasterni hosil qilishi mumkin. Ligatura atomlarining diffuziya uzunligi va shu bilan birga diffuziya zonasi hajmi harorat va diffuziya davomiyligi oshishi bilan o'sadi, shuningdek, shisha va ligatura tarkibiga bog'liq bo'ladi.

1. O'tkazuvchanlik sohalarining (legirlangan sohalari) hajmini harorat, davomiylik va legirlash darajasi, shuningdek, ligatura zarrachalarining o'lchamlari bilan bog'laydigan ifodalar olinib, legirlashgan shishaning o'ziga xos qarshiligini o'lchash orqali diffuziya jarayonining parametrlarini (diffuziya koeffitsienti, faollashish energiyasi va diffuziya uzunligi) aniqlash mumkin bo'ldi. Natijada, o'tkazilish egrisining nazariy qiymatiga nisbatan legirlash darajasi (ligatura tarkibi) pastroq darajaga siljiydi.

2. Muayyan sharoitlarda diffuziya zonasi namunani butun hajmiga egallashi mumkin, va bu holda o'tkazilish darajalari va cheksiz klaster haqida gapirish ma'nosiz bo'ladi, balki legirlashgan shishani yuqori o'tkazuvchanlikka ega yangi material sifatida ko'rib chiqish kerak. Aynan ligatura atomlarining diffuziyasi o'tkazilish egrisining legatura tarkibini kamaytirishga yoki ushbu egri yo'qligiga olib kelishini, shishaning va ligaturaning tarkibi, legirlash davomiyligi va harorati parametrlariga ta'sirini tushuntiradi; bu legirlashgan shishadan nominal aniqlik va bo'linish koeffitsienti $\pm 0,01$ % dan yaxshiroq rezistorlar va kuchlanish bo'luvchilarini ishlab chiqishga imkon beradi.

ADABIYOTLAR

1. Aburakhmanov G., Amanov Sh. High voltage ceramic isolators with resistive layer for potential linearizing// Proceedings 7- ISAM, September 2001. – Islamabad (Pakistan), 2001. -pp. 84-89.
2. Абдурахманов Г., Абдурахманова Н.Г., Вахидова Г.С. О состоянии частиц двуокиси рутения в толстоленочных резисторах // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Материалы международной конференции. - Ташкент, 2006. - С. 331-335.
3. Абдурахманов Г. Влияние диффузии на порог протекания в толстоленочных резисторах // Uzbek Journal of Physics. – Tashkent, 2009. – vol. 11, N 3. - pp. 207-211.
4. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Диффузия и электропроводность в толстоленочных резисторах // ДАН РУз - Ташкент, 1995. - №1. – С. 19-21.
5. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Диффузия и электропроводность в толстоленочных резисторах // ЖТФ. – С.-Петербург, 1995. - Т. 65, в.7. – С. 187-190.
6. Займан Дж. Модели беспорядка. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
7. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р., Миронов А. Г., Эндерлайн Р., Эсер Б.-М. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича - М.: Наука, 1981. – 384 с.
8. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
9. Мотт Н., Дэвис Э., Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
10. Abdurakhmanov G., Vakhidova G. Diffusion of RuO₂ and PbRuO₃ into Lead Silicate Glasses // MRS Fall Meeting, Boston, USA, 27 November - 1 December 1995.
11. [11]. Донован Р. П., Смит А. М., Бэрри Б. М. Окисление, диффузия, эпитаксия / Под ред. Бургера Р. и Донована Р. Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 451 с.
12. Lee J., West R.W. Firing studies with model thick film resistor systems // IEEE Trans. Comp. Hybrids and Manufact. Technol. – Urbana (IL, USA), 1983. – vol. CHMT-6, N 4. - pp. 430-435.
13. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Пер. с нем. - М.: Мир, 1986. – 558 с.